

WPI Acc No: 1985-113512/198519

Polyetherester block copolymer elastomer - comprising terephthalic acid (deriv.), 1,4-butane diol (deriv.) and poly(tetramethylene oxide) glycol

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 60055027 | A | 19850329 | JP 83163279 | A | 19830907 | 198519 B |
| JP 91040732 | B | 19910619 | JP 83163279 | A | 19830907 | 199128 |

Priority Applications (No Type Date): JP 83163279 A 19830907

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-------------|------|-----|----|----------|--------------|
| JP 60055027 | A | | 6 | | |

Abstract (Basic): JP 60055027 A

Polyester elastomer is a polyetherester block copolymer comprising (a) terephthalic acid or its ester-forming deriv. as the main dicarboxylic acid component; (b) 1,4-butanediol or its ester-forming deriv. as the main short-chain diol component; and (c) poly(tetramethylene oxide)glycol as the long-chain diol component. (c) has pref. number average mol. wt. 1300-3000 and mol. wt. distribution value, α satisfying equation (I). It is copolymerised in a concn. of 55-90 wt.%. (Mn is number ave. mol. wt. determined by terminal gp. quantitative method; and Mv is viscosity average molecular wt. defined by the equation

$$Mv = \text{anti log}(0.493 \log \mu + 3.0646)$$

(μ (poise) is fusion viscosity at 40 deg.)

Other dicarboxylic acid components than (a) are, e.g., isophthalic acid, naphthalene-2,6- dicarboxylic acid, diphenyl-4,4'- dicarboxylic acid, etc. Other diol components than (b) are, e.g., ethylene glycol, 1,1-cyclohexane dimethanol, bis(4-(2-hydroxy)-phenyl) sulphone, etc.

ADVANTAGE - Elastomer has a good moulding properties, crystalline properties and flexibility even at low temps.

0/0

Derwent Class: A23

International Patent Class (Additional): C08G-063/66

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-55027

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)3月29日

C 08 G 63/66

6537-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステルエラストマ

⑯ 特 願 昭58-163279

⑰ 出 願 昭58(1983)9月7日

⑱ 発 明 者 田 中 千 秋 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑲ 発 明 者 石 井 博 光 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑳ 発 明 者 山 本 善 行 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

㉑ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

(ただし \bar{M}_n は末端基定量法による数平均分子重量、 M_v は次式により規定される粘度平均分子重量である。

$$\bar{M}_v = \text{anti log } (0.493 \log \mu + 3.0646)$$

ここで μ は 40℃における溶液粘度をポアズで示したものである。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は成形性、ゴム特性および低温における柔軟性の改良されたポリエステルエラストマに関する。さらに詳しくは分子重量分布の狭い高分子量のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを特定量共重合せしめて得た、特に低温特性の改善されたポリエーテルエステルブロック共重合体に関するものである。

ポリブチレンテレフタレートを主たるハードセグメントとし、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルブロック共重合体は柔軟性、弾性的性質、機械的強度、耐曲耐薬品性、耐熱性などの優れた性質とともに熱可塑性であるた

1. 発明の名称

ポリエステルエラストマ

2. 特許請求の範囲

- (1) テレフタル酸もしくはそのエステル形成性誘導体を主たるジカルボン酸成分とし、
- (2) 1,4-ブタンジオールもしくはそのエステル形成性誘導体を主たる短鎖ジオール成分とし、
- (3) 数平均分子重量が1,300~3,000であり、かつ分子重量分布分散値 σ が下記式によつて示される範囲のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを長鎖ジオール成分として共重合してなるポリエーテルエステルブロック共重合体であり、かつ該ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール単位が55~90重量%共重合されていることを特徴とするポリエステルエラストマ；

$$\text{分子重量分布分散値 } \sigma = \bar{M}_w / \bar{M}_n \leq 1.60$$

め、プラスチックの加工技術と同様に成形するという利点が生かされて、ゴムや柔軟プラスチックの分野に使用されるようになった。特にポリエーテルソフトセグメントの含有量はおよそ15～50重量%の領域のものが一般的に用いられており、ポリブチレンテレフタレートハードセグメントの高結晶性、高強度という特徴を生かすためにポリエーテル含有量は少量成分に抑えられている。このポリエーテルエステルにあつてはソフトセグメントとして一般に数平均分子量1,000のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールが使用されてきた。この理由は主にポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのポリブチレンテレフタレートハードセグメントとの相溶性がポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの分子量と強い相関をもつため高分子領域、たとえば数平均分子量が約1,500以上のものではポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの凝集相を形成して粗大な相分離を形成し、劣った物理的性質しか保有し

えない、溶融ポリマの流動性が悪いことなどにある。これらの現象については、たとえば特開昭49-31795号公報にも示されており、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの数平均分子量が大きくなるほど粗大な相分離を形成し、均質な共重合体が得られにくくなり、また数平均分子量2,000では約50重量%以上のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール含量にならなければ均質な溶融重合体が得られないことが明らかにされている。粗大な相分離が形成されるとあたかも貧相溶の2成分系ブレンドのようにバラス効果が大きく、ドロ-レゾナンスのために重合罐から吐出してガット化する際に多大の困難を伴い、さらに押出成形時の吐出むらが起こり易く、良好な成形品が得られにくいなどの問題が発生する。ポリエーテルエステルブロック共重合体中のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの分子量が高くなるにつれて共重合体の熱的性質たとえば融点や結晶化特性、それに伴う高温機械特性、射出成形性な

- 3 -

- 4 -

どが改良されるのに、現実には上記したとき理由によりポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールとしては数平均分子量約1,000のものが仕方なく用いられているのが実情であつた。そこで本発明者らは先にポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの数平均分子量と分子量分布がポリエーテルエステルブロック共重合体の構造、特に相分離組織と物性におよぼす影響に種々検討を加え、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの共重合量が5～50重量%の比較的硬いタイプのエラストマには狭い分子量分布を有するポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを用いれば数平均分子量が約1,500～2,500の高分子領域のものでも粗大な相分離の形成がなく(溶融時は透明)、流動性、熱的性質、ゴム弾性の改良されたブロック共重合体とすることが可能であることを見出し特許出願した(特開昭54-158497号公報)。

該発明出願の中で本発明者らは、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの共重合量が

5～50重量%と比較的少なく、かつ粗大相分離を形成しやすい共重合組成範囲に対して、粗大相分離を形成しないポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの特性を規定したが、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールが55重量%以上のような高い含有量を持つポリエーテルエステルブロック共重合体においては粗大相分離を形成しないため、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの特性値として何ら特別な値が要求されると考えられなかつたのが実情である。すなわち粗大相分離を起こさないポリエーテル高含量の共重合体に対しては通常の分布の広いポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールが使用可能と考えられてきた。ところが前記したような目的のために高分子量のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを高共重合比率で用いた場合、粗大相分離を起こさないにもかかわらず-20℃以下の低温使用条件下でポリエーテルエステルブロック共重合体が硬くなるという大きな問題点があつた。

そこで本発明者らは、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの共重合比率が高い共重合体において、成形性および結晶性に優れ、かつ低温においても柔軟性を失わないポリエーテルエステルブロック共重合体を製造せんと鋭意検討し、ここに本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、

- (1) テレフタル酸もしくはそのエステル形成性誘導体を主たるジカルボン酸成分とし、
- (2) 1,4-ブタンジオールもしくはそのエステル形成性誘導体を主たる短鎖ジオール成分
- (3) 数平均分子量が1,300~3,000であり、かつ分子量分布分散値 σ が下記式によつて示される範囲のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを長鎖ジオール成分として共重合してなるポリエーテルエステルブロック共重合体であり、かつ該ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール単位が55~90重量%共重合されていることを特徴とするポリエーテルエラストマ

- 7 -

4,4'-ジカルボン酸、ジフエノキシエタンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸ナトリウム等のごとき芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸のごとき脂環族ジカルボン酸、コハク酸、シユウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、ダイマー酸のごとき脂肪族ジカルボン酸等を挙げることができる。もちろんジカルボン酸のエステル形成性誘導体たとえば低級アルキルエステル、アリアルエステル、炭酸エステルさらには酸ハロゲン化物なども同時に用いる。また1,4-ブタンジオール以外のジオール成分としては、たとえばエチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1,1-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノールのごとき脂環族ジオール、キシリレングリコール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフエニル、ビス(p-

分子量分布分散値 $\sigma = \bar{M}_w / \bar{M}_n \leq 1.60$

(ただし \bar{M}_n は末端基定量法による数平均分子量、 \bar{M}_w は次式により規定される粘度平均分子量である。

$$\bar{M}_v = \text{anti log} (0.493 \log \mu + 3.0646)$$

ここで μ は40℃における溶液粘度をポアズで示したものである。)

を提供する。

上記ポリエーテルエステルのうち、短鎖エステルハードセグメントを構成するポリエステルは、テレフタル酸と1,4-ブタンジオールを必須成分とするポリブチレンテレフタレート、もしくは、さらにその他のジカルボン酸および/もしくは他のジオール共単量体から誘導されるものであつて、ブチレンテレフタレート単位が50モル%以上からなるものである。テレフタル酸以外の共重合可能なジカルボン酸としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフエニル

- 8 -

ヒドロキシフエニル)プロパン、2,2'-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フエニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシ)フエニル]スルホン、1,1'-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フエニル]シクロヘキサンのなどの芳香族基を含むジオールなどが挙げられる。かかるジオールもエステル形成性誘導体、たとえばアセチル体、アルカリ金属塩などの形で用いる。

ポリブチレンテレフタレート単位がハードポリエステル単位として好ましい理由は結晶化速度が大きく成形性が優れることが最も大きい、その他ポリエーテルエステルエラストマーとしてもゴム弾性、機械的性質、耐熱性、耐化学薬品性などがバランスよく備わっていることによる。

本発明のポリエーテルエステルのソフトセグメントを形成するポリエーテルは数平均分子量が1,300~3,000であり、かつ分子量分布が下記式(1)によつて示される範囲のポリ(テトラメ

テレンオキシド) グリコールである。

$$\text{分子重量分布分散値} : s = \frac{\bar{M}_v}{\bar{M}_n} \leq 1.60 \quad (1)$$

(ただし \bar{M}_n は数平均分子量、 \bar{M}_v は次式により規定される粘度平均分子量である。

$$\bar{M}_v = \text{anti log}(0.493 \log \mu + 3.0646)$$

ここで μ は 40℃における溶液粘度をポアズで示したものである。)

ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの分子量分布は製法にもよるが一般に広く、特に高分子量になるほど広がって、従来商業品として入手される数平均分子量約 2,000 のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールは、上記式(1)による分散値が 1.9 ~ 2.5 といつた広がりをもつものであつた。この幅広い分子量分布を有する高分子量ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを全共重合体の 55 ~ 90 重量%を占めるようにしてポリエーテルエステルブロック共重合体を合成した場合、明瞭な粗大相

分離を形成することなく熔融時透明乃至半透明のはは均質な共重合体とすることができ。このブロック共重合体は常温でゴム弾性に富み、特に高分子量のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを用いるほど成形性にも優れたものとなる。しかしながらこのポリマは低温(-20 ~ -50℃)領域で急激に硬化し、弾性回復性も失なわれるという大きな欠点がある。

ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの分子量分布が非常に狭いものを用いることによつてこの欠点は改善することができる。そしてその分子量分布の分散値は式(1)で示されるように 1.60 以下、より好ましくは 1.50 以下の値となるほどの狭さである。

分子量分布の狭いポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを製造することは反応条件や触媒の選定によつて可能であり、たとえば、T. G. Croucher ら、Polymer 17、205 page、カナダ特許第 800659 号明細書および特公昭 52-32797、32798 号公報などによること

- 11 -

- 12 -

ができるが、無論これらの方法に限らず、カチオン重合条件や重合物の分離精製および解重合などいずれの手段によつて狭い分子量分布のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを製造してもよい。

前記各成分よりなるポリエーテルエステルブロック共重合体は公知の方法で製造され得る。たとえば、ジカルボン酸の低級アルコールジエステル、過剰量の低分子量グリコールおよびポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを触媒の存在下エステル交換反応せしめ、得られる反応生成物を重縮合する方法、あるいはジカルボン酸とグリコールおよびポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを触媒の存在下エステル化反応せしめ得られる生成物を重縮合する方法、またあらかじめポリブチレンテレフタレートを作つておき、これに他のジカルボン酸やジオールもしくはポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを加えたり、もしくは他の共重合ポリエステルを添加してエステル交換によりラン

ダム化せしめる方法などいずれの方法をとつてもよい。エステル交換反応またはエステル化反応と重縮合反応に共通の触媒として、Ti触媒が良好な結果を与える他、Mg、Sn、Pb、Zr、Znなどの金属系触媒が有用である。

また、ジカルボン酸やグリコールの一部としてポリカルボン酸や多官能ヒドロキシ化合物、オキシ酸などが共重合されていてもよい。多官能成分は高粘度化成分として有効に作用し、その共重合しうる範囲は 3 モル%以下である。かかる多官能成分として用いることができるものにはトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、グリセリン、ペンタエリスリトールおよびそれらのエステル、酸無水物などを挙げることができる。

本発明のポリエーテルエステルブロック共重合体には重合時もしくは重合後成形前に酸化防止剤、熱分解防止剤、紫外線吸収剤などの耐熱耐光性の安定剤を含有させることができる。

また本発明のポリエーテルエステルブロック共重合体には耐加水分解改良剤、着色剤(顔料、染料)帯電防止剤、導電剤、難燃剤、補強材、充填剤、滑剤、核剤、離型剤、可塑剤、接着助剤、粘着剤などを任意に含有せしめることができる。

以下実施例によつて本発明を説明する。

なお実施例中「部」または「%」で表示したものは全て重量比事で表わしたものである。また本文中および例中に示す対数粘度はオルトクロロフェノール中30℃、0.5%濃度の条件で測定した値である。

実施例1、比較例1～2

ジメチルテレフタレート1,133部、分子量分布分散値 $\sigma = 1.50$ で数平均分子量2,000のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール2,000部、および1,4-ブタンジオール307部をタレントラプトキシド触媒12部とともにヘリカルリボン型攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、210℃で2時間加熱して理論メタノール量の95

%のメタノールを系外に留出した。反応混合物に「イルガノックス」J010 6.6部を添加した後、245℃に昇温し、次いで50分をかけて系内の圧力を0.2mmHgの減圧とし、その条件下で4時間20分重合を行なわせたところ透明な粘稠重合体を得られた。水中に約3mmφのガットとして吐出し引取機を経てカッティングし、ペレット化した。このポリエーテルエステル(A)の融点は191℃、対数粘度は1.51であった。ガットは水中で直ちに白化し、粘着性もなかった。このポリマペレットから射出成形により試験片を作製し、表1に示す物性評価を行なった。

比較例1および2

数平均分子量が約2,000で分子量分布分散値 σ が2.13のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールおよび数平均分子量が約1,000で分子量分布分散値 σ が1.85のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを用いた以外は実施例1と全く同一のポリブチレンテレフタレートハードセグメント/ポリ(テトラメチレンオキシド)

グリコールテレフタレートソフトセグメント共重合比になるようにして比較対照用の2種のポリエーテルエステルブロック共重合体(B)および(C)を調製した。(B)は低温で硬化し、弾性回復性も大幅に損なわれた。一方(C)は成形性と高温特性に問題があった。

表 1

| | 比較例 | | |
|---------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| | 本発明 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 |
| ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール Mn | 2,000 1.50 | 2,000 2.13 | 1,000 1.85 |
| T _{inh} | 1.51 | 1.54 | 1.47 |
| T _m (°C) | 191 | 194 | 174 |
| T _c " | 130 | 132 | 109 |
| ショアD硬さ | 36 | 36 | 38 |
| 破断強度 (kg/cm ²) | 300 | 270 | 280 |
| " 伸度 (%) | 610 | 580 | 600 |
| 10% モジュラス (kg/cm ²) | 39 | 36 | 43 |
| 50% " | 88 | 85 | 89 |
| 100% " | 97 | 97 | 96 |
| レジリエンス (%) | 79 | 78 | 73 |
| 弾性回復率% | 82 | 80 | 78 |
| 低温特性 -30℃ | | | |
| 10%モジュラス (kg/cm ²) | 72 | 190 | 73 |
| 弾性回復率% (%) | 60 | 22 | 65 |
| 高温特性 120℃ | | | |
| 10%モジュラス (kg/cm ²) | 16 | 15 | <10 |
| 破断強度 " | 45 | 40 | <10 |
| 射出成形性 | | | |
| 離型性 | 良好 | 良好 | 不良 |
| 成形品外觀 | 良好 | 良好 | ヒケ |

* 50%伸長×10分、緩和1分後測定

実施例 2、3 および比較例 3、4

数平均分子量が約 2,300 で、分子量分布分散値が 1.50、1.58、1.70、1.95 という 4 種のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを用い、実施例 1 と同様の方法でポリブチレンテレフタレートハードセグメント/ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールテレフタレートソフトセグメント共重合比 25/75 の 4 種のポリエーテルエステルを調製した。これら 4 種のポリエーテルエステルは常態では同等の機械的性質を示したが、低温では柔軟性、特にゴムの弾性回復性において大きな差を示した。結果を表 2 に示す。なお評価用試験片は全てプレス成形により作成した。

第 2 表

| | 実 施 例 | | 比 較 例 | |
|--------------------------------|-------|------|-------|-------|
| | 2 | 3 | 3 | 4 |
| ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール | | | | |
| \bar{M}_n | 2,300 | → | → | → |
| " | 1.50 | 1.58 | 1.70 | 1.95 |
| 共重合 ハード/ソフト比 | 25/75 | → | → | → |
| T_m (°C) | 163 | 163 | 165 | 166 |
| α_{inh} | 1.70 | 1.66 | 1.72 | 1.68 |
| 23°Cでの機械的性質 | | | | |
| ショア D 硬さ | 29 | 28 | 28 | 29 |
| 破断強度 (kg/cm ²) | 210 | 210 | 220 | 200 |
| " 伸 び (%) | 1,100 | 950 | 1,050 | 1,040 |
| 10%モジュラス (kg/cm ²) | 15 | 14 | 17 | 15 |
| 引張弾性率 " | 190 | 185 | 200 | 190 |
| レジリエンス (%) | 76 | 75 | 76 | 75 |
| 弾性回復率 " | 90 | 88 | 87 | 87 |
| -20°C | | | | |
| 10%モジュラス (kg/cm ²) | 20 | 22 | 27 | 46 |
| 引張弾性率 " | 220 | 260 | 380 | 560 |
| 弾性回復率 (%) | 75 | 74 | 40 | 25 |
| -40°C | | | | |
| 10%モジュラス (kg/cm ²) | 26 | 32 | 65 | 93 |
| 引張弾性率 " | 280 | 360 | 780 | 1,200 |
| 弾性回復率 (%) | 51 | 35 | 15 | 15 |

弾性回復率

50%伸長×10分間保持、緩和10分後測定

特許出願人 東レ株式会社